

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-247292

(43)Date of publication of application : 24.09.1993

(51)Int.Cl.

C08L 25/00
C08K 5/02
C08K 5/49
C08K 9/04
C08L 25/00
C08L 25/00
C08L 25/00
C08L 53/02
C08L 53/02
C08L 55/02
C08L 55/02
C08L 71/12
C08L 71/12

(21)Application number : 04-046901

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 04.03.1992

(72)Inventor : FUNAYAMA MICHIO
MIURA SHINICHI
MIHARA MASAMI
TAKAMATSU KEIJI

(54) STYRENIC RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the title compsn. which is not only excellent in releasability, impact strength, heat resistance, and mechanical strengths but also flame-retardant.

CONSTITUTION: The title compsn. comprises 50-98wt.% styrenic polymer having a highly syndiotactic configuration (e.g. a syndiotactic polystyrene) and 50-2wt.% rubbery polymer of which the product of the wt. average mol.wt. and the content of styrenic monomer units is 30,000 or higher.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-247292

(43)公開日 平成5年(1993)9月24日

(51)Int.Cl. [®]	後別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 25/00	L D R	9166-4 J		
C 08 K 5/02	K F W	7167-4 J		
5/49	K G B	7167-4 J		
9/04	K G D	7167-4 J		
C 08 L 25/00	L D X	9166-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 3(全 17 頁) 最終頁に該く

(21)出願番号	特願平4-46901	(71)出願人	000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(22)出願日	平成4年(1992)3月4日	(72)発明者	舟山 道夫 千葉県市原市青葉台1-9-6
		(72)発明者	三浦 優一 千葉県市原市青葉台1-5-1
		(72)発明者	三原 雄巳 千葉県市原市五井2651
		(72)発明者	高松 景二 千葉県市原市浦崎2124
		(74)代理人	弁理士 大谷 保

(64)【発明の名称】 スチレン系樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 優れた難燃性、耐衝撃性、耐熱性、機械的強度を有するスチレン系樹脂組成物及びこれらの特性に加えて難燃性が付与されたスチレン系樹脂組成物を開発すること。

【構成】 (A) シンシオタクチックポリスチレン等の高度のシンシオタクチック構造を有するスチレン系重合体50～98重量部と(B) 平均分子量とスチレン系单量体単位含量との積が36,000以上のゴム状重合体5～2重量%とを含有してなるスチレン系樹脂組成物である。

(2) 特開平5-247292

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 高度のシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体50～98重量%及び(B) 重叠平均分子量とスチレン系单重合体単位の含有量との積が30,000以上のゴム状重合体50～2重叠%を含有してなるスチレン系樹脂組成物。

【請求項2】 (A) 高度のシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体50～98重量%及び(B) 重叠平均分子量とスチレン系单重合体単位の含有量との積が30,000以上のゴム状重合体50～2重叠%の混合物100重叠部に対して、(C) 極性基を有するポリフェニレンエーテル0.1～50重叠部及び(D) カップリング剤で表面処理された充填材1～350重叠部を配合してなるスチレン系樹脂組成物。

【請求項3】 (A) 高度のシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体50～98重量%及び(B) 重叠平均分子量とスチレン系单重合体単位の含有量との積が30,000以上のゴム状重合体50～2重叠%の混合物100重叠部に対して、(C) 極性基を有するポリフェニレンエーテル0.1～50重叠部、(D) カップリング剤で表面処理された充填材1～350重叠部、(E) 難燃剤3～60重叠部及び(F) 難燃助剤1～15重叠部を配合してなるスチレン系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はスチレン系樹脂組成物に関するものである。また、本発明は、スチレン系樹脂組成物に関するものである。また、本発明は、スチレン系樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、スチレン系樹脂は汎用樹脂として種々の分野において幅広く用いられているが、このスチレン系樹脂は一般に耐衝撃性に劣るという大きな欠点を有している。そのため、スチレン系樹脂の耐衝撃性を改良する目的でポリスチレンにゴム状重合体をブレンドしたり、あるいはゴム状重合体の存在下に、スチレンを重合させることにより、該ゴム状重合体にスチレンが一部グラフト重合され、かつスチレンの残部がポリスチレンとなって、実質上ゴム状重合体/スチレンのグラフト共重合体とポリスチレンとが混在された状態とし、いわゆるゴム状変性ポリスチレン樹脂組成物とすることが工業的に行われている。特に、該ゴム重合体として、完全ブロック型スチレン-ブタジエン系共重合体やテーパブロック型スチレン-ブタジエン系共重合体を用いることにより、衝撃強度が向上することが知られており、例えばゴム状重合体として完全ブロック型スチレン-ブタジエン系共重合体を用いた耐衝撃性ポリスチレン(特開昭6

3-165413号公報)、テーパブロック型スチレン-ブタジエン系共重合体を用いた耐衝撃性ポリスチレン(特開昭52-71549号公報、特開昭63-48317号公報)などが開示されている。

【0003】 しかしながら、これらの耐衝撃性スチレン系樹脂は、耐衝撃性、耐熱性、機械的強度などのバランスについては必ずしも十分であるとはいえない、用途によって、これらの特性が高度にバランスしたスチレン系樹脂が望まれている。ところで、一般に用いられているスチレン系樹脂はラジカル重合によって得られ、その立体規則性はアタクチック構造であり、しかも非晶性のものである。したがって、耐衝撃性や機械的強度においても十分に高いものとはいえない。これらの物性の改善にも限界がある。したがって、従来のスチレン系樹脂が本質的に有する物性改善の限界点を越えて、一段と優れた物性のスチレン系樹脂組成物を開発するために、本発明者らグループは研究を重ね、先に、高度のシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体に、スチレン系单重合体単位を一成分として含有するゴム状重合体を配合してなる高衝撃性スチレン系樹脂組成物を提案した(特開平1-146944号公報)。しかしながら、この組成物においては、ゴム状重合体として、重叠平均分子量とスチレン系单重合体単位の含有量との積が30,000未満と低いものを使用しているため、ゴムの分散不良に起因すると考えられる成形時の剛性低下をもたらすと共に、耐衝撃性も不十分である。さらに、得られた成形品はアイソット衝撃強度の改良が十分でない上、耐熱性(ピカット軟化点)も低いなどの欠点があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような事情のもとで、結晶化を促進する条件である高温金型での融型性が良好である上に、シンジオタクチック構造のスチレン系樹脂が本来有する優れた耐熱性や高い機械的強度を損なうことなく、耐衝撃性を大幅に向上させるとともに、さらに所望により良好な難燃性が付与されたスチレン系樹脂組成物に関するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記の好ましい性質を有するスチレン系樹脂組成物を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、高度のシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体と特定のゴム状重合体とを所定の割合で含有する組成物、及びこのものに、極性基を有するポリフェニレンエーテルとカップリング剤で表面処理された充填材とをそれぞれ所定の割合で配合した組成物、さらに、このものに難燃剤と難燃助剤とをそれぞれ所定の割合で配合した組成物により、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、(A) 高度のシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体50～9

(3)

特開平5-247292

3

8重叠%及び(B)重叠平均分子量とスチレン系単置体単位の含有量との積が30,000以上のゴム状重合体50～2重叠%を含有してなるスチレン系樹脂組成物、前記(A)成分50～98重叠%と(B)成分50～2重叠%との混合物100重叠部に対して、(C)極性基を有するポリフェニレンエーテル0.1～50重叠部及び

(D)カップリング剤で表面処理された充填材1～350重叠部を配合してなるスチレン系樹脂組成物、及び前記(A)成分50～98重叠%と(B)成分50～2重叠%との混合物100重叠部に対して、前記(C)成分0.1～50重叠部、(B)成分1～350重叠部。

(E)離燃剤3～60重叠部及び(F)離燃助剤1～15重叠部を配合してなるスチレン系樹脂組成物を提供するものである。

【0006】本発明における第1の目的は、前記(A)成分と(B)成分を含有してなる離型性、耐衝撃性、耐熱性及び機械的強度に優れるスチレン系樹脂組成物を提供することにある。この組成物においては、(A)成分として高度のシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体が用いられる。この高度のシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体とは、立体化学構造が主としてシンジオタクチック構造、すなわち炭素-炭素結合から形成される主鎖に対して側鎖であるフェニル基や置換フェニル基が交互に反対方向に位置する立体構造を有するもののことであり、そのタクティシティーは同位体炭素による核磁気共鳴法(¹³C-NMR法)により定義される。¹³C-NMR法により測定されるタクティシティーは、連続する複数個の構成単位の存在割合、例えば2個の場合はダイアップ、3個の場合はトリアップ、5個の場合はペンタッドによって示すことができるが、本発明に言う高度のシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体とは、通常はダイアップで85%以上若しくはペンタッド(ラセミペンタッド)で35%以上、好ましくは50%以上のシンジオタクティシティーを有するポリスチレン、ポリ(アルキルスチレン)、ポリ(ハロゲン化スチレン)、ポリ(アルコキシスチレン)、ポリ(安息香酸エステルスチレン)及びこれらの混合物、あるいはこれらを主成分とする共重合体を指称する。なお、ここでポリ(アルキルスチレン)としては、ポリ(メタルスチレン)、ポリ(エチルスチレン)、ポリ(イソブロピルスチレン)、ポリ(ターシャリーブチルスチレン)などがあり、ポリ(ハロゲン化スチレン)としては、ポリ(クロロスチレン)、ポリ(プロモスチレン)などがある。また、ポリ(アルコキシスチレン)としては、ポリ(メトキシスチレン)、ポリ(エトキシスチレン)などがある。

【0007】また、この(A)成分である高度のシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体は、分子量や分子量分布については、特に制限はなく製造すべき組成物の用途などに応じて適宜定めればよい。なおこの

(A)成分スチレン系重合体は、融点が260～270°Cであって、従来のアタクチック構造のスチレン系重合体に比べて耐熱性が格段に優れている。一方、該組成物において、(B)成分として用いられるゴム状重合体は、スチレン系単置体単位を含有するものであって、このようなものとしては、例えばスチレン-ブタジエンブロック共重合体ゴム、スチレン-ブタジエンブロック共重合体のブタジエン部分を一部あるいは完全に水素化したゴム、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、アクリル酸メチル-ブタジエン-スチレン共重合体ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体ゴム、アクリル酸メチル-アクリル酸-2-エチルヘキシル-スチレン共重合体ゴムなどが挙げられ、これらはいずれもスチレン単位を有するため、(A)成分である高度のシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体に対する分散性が良好であり、その結果、物性の改善効果が著しい。これらの中で特にスチレン-ブタジエンブロック共重合体のブタジエン部分を95%以上水素化したゴム状重合体が好適である。水素化が95%未満では得られる組成物は長期耐熱性が不十分であって、長期間熱を受けた場合、着色や物性が低下するおそれがある。

【0008】本発明においては、前記(B)成分のゴム状重合体は、その重叠平均分子量(Mw)とスチレン系単置体単位の含有量との積が30,000以上、好ましくは40,000以上であることが必要である。この値が30,000未満では得られる組成物は、離型性及び剛性が不十分であるとともに、耐熱性にも劣る。該組成物における前記(A)成分と(B)成分との配合割合については、(A)成分が50～98重叠%で(B)成分が50～2重叠%になるように両成分を配合することが必要である。該(B)成分の量が2重叠%未満では耐衝撃性の改善効果が不十分であるし、50重叠%を超えると弹性率の低下が著しくなる。本発明の第2の目的は、前記(A)成分50～98重叠%と(B)成分50～2重叠%との混合物に、(C)成分として極性基を有するポリフェニレンエーテル及び(D)成分としてカップリング剤で表面処理された充填材を配合してなる、離型性、耐衝撃性、耐熱性及び機械的強度が高度にバランスしたスチレン系樹脂組成物を提供することにある。

【0009】前記(C)成分の極性基を有するポリフェニレンエーテルにおける極性基としては、酸ハライド、カルボニル基、酸無水物、酸アミド、カルボン酸エステル、酸アシド、スルファン基、ニトリル基、シアノ基、イソシアノ酸エステル基、アミノ基、水酸基、イミド基、チオール基、オキサゾリン基、エボキシ基などである。特に好ましい極性基は酸無水物であり、その中でも氯水マレイン酸基が好ましい。この極性基の含量は、該ポリフェニレンエーテルに対して0.1重叠%以上であればよく、0.01重叠%未満では機械的強度の向上を望むことはできない。該極性基を有するポリフェニレンエ

(4)

特開平5-247292

6

5

ーテルは、例えば(1)ポリフェニレンエーテルに、前記極性基と不飽和基とを併せもつ化合物を反応させる方法、(2)前記極性基を有するフェノール化合物の単独又は二種以上を重合させる方法、(3)前記極性基を有するフェノール化合物の単独又は二種以上を、極性基を有しないフェノール化合物と重合させる方法、などによって製造することができる。

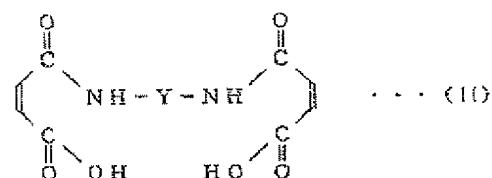
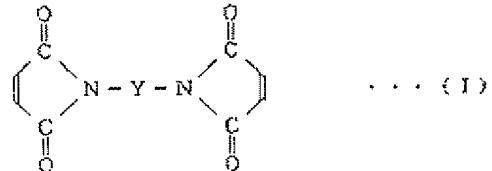
【0010】該ポリフェニレンエーテルは、それ自体公知の化合物(米国特許第3,306,874号、同3,306,875号、同3,257,352号、同3,257,358号各明細書)であって、通常、銅アミン錯体、一種又はそれ以上の2箇所もしくは3箇所置換フェノールの存在下で、ホモポリマー又はコポリマーを生成する酸化カップリング反応によって製造される。ここで、銅アミン錯体は、第一、第二及び/又は第三級アミンから誘導される銅アミン錯体を使用できる。適切なポリフェニレンエーテルの具体例としては、ポリ(2,3-ジメチル-6-エチルフェニレン-1,4-エーテル)、ポリ(2-メチル-6-クロロメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-ヒドロキシジエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-n-ブチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-イソプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-n-ブチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,3,6-トリメチルフェニレン-1,4-エーテル)、ポリ[2-(4'-メチルフェニル)フェニレン-1,4-エーテル]、ポリ(2-ブロモ-6-フェニルフェニレン-1,4-エーテル)、ポリ(2-メチル-6-フェニルフェニレン-1,4-エーテル)、ポリ(2-フェニルフェニレン-1,4-エーテル)、ポリ(2-メチル-6-イソブロモフェニレン-1,4-エーテル)、ポリ(2-メチル-6-イソブロモフェニレン-1,4-エーテル)、ポリ(2-メチル-6-イソブロモフェニレン-1,4-エーテル)、ポリ(2-メチル-6-イソブロモフェニレン-1,4-エーテル)及びポリ(2,6-ジメチルフェニレン-1,4-エーテル)などが挙げられる。

【0011】さらには、前記ホモポリマーの製造に用いられるフェノール化合物二種以上から誘導される共重合体や、スチレンなどのビニル芳香族化合物と前記のポリフェニレンエーテルとのグラフト共重合体及びブロック共重合体なども挙げることができる。これらの中特に

ポリ(2,6-ジメチルフェニレン-1,4-エーテル)が好適である。また、前記極性基と不飽和基を併せもつ化合物とは、不飽和基、すなわち炭素-炭素二重結合又は炭素-炭素三重結合と、極性基としてカルボン酸基、カルボン酸より誘導される基すなわちカルボキシル基の水素原子あるいは水酸基が置換した各種の塩やエステル、酸アミド、酸無水物、イミド、酸アシド、酸ハロゲン化物あるいはオキサゾリン、ニトリル、エポキシ基、アミノ基、水酸基、さらにはイソシアヌ酸エステル基などを同一分子内に併せもつ化合物である。不飽和基と極性基を併せもつ化合物としては、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸誘導体、不飽和エポキシ化合物、不飽和アルコール、不飽和アミン、不飽和イソシアヌ酸エステルが主に用いられる。具体的には、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、マレイミド、マレイン酸ヒドロシド、無水マレイン酸とジアミンとの反応物、例えば一般式

【0012】

【化1】



【0013】(式中、Yは脂肪族残基又は芳香族残基である。)などで示される構造を有するもの、無水メチルナジック酸、無水ジクロロマレイン酸、マレイン酸アミド、イタコン酸、無水イタコン酸、大豆油、キリ油、ヒマシ油、アマニ油、麻実油、総實油、ゴマ油、菜種油、落花生油、椿油、オリーブ油、ヤシ油、イワシ油などの天然油脂酸、アクリル酸、ブテン酸、クロトン酸、ビニル酢酸、メタクリル酸、ベンテン酸、アンガリカ酸、テブリシ酸、2-ベンテン酸、3-ベンテン酸、 α -エチルアクリル酸、 β -メチルクロトン酸、4-ベンテン酸、2-ヘキセン酸、2-メチル-2-ベンテン酸、3-メチル-2-ベンテン酸、 α -エチルクロトン酸、2-2-ジメチル-3-ブテン酸、2-ヘプテン酸、2-オクテン酸、4-デセニ酸、9-ウンデセン酸、10-ウンデセン酸、4-ドデセン酸、5-ドデセン酸、4-テトラデセン酸、9-テトラデセン酸、9-ヘキサデセン酸、2-オクタデセン酸、9-オクタデセン酸、アロキセン酸、ドコセン酸、エルカ酸、テトラコセン酸、

(5)

7

マイエリベン酸、2, 4-ヘンタジエン酸、2, 4-ヘキサジエン酸、ジアリル酢酸、グラニウム酸、2, 4-デカジエン酸、2, 4-ードデカジエン酸、9, 12-ヘキサデカジエン酸、9, 12-オクタデカジエン酸、ヘキサデカトリエン酸、リノール酸、リノレン酸、オクタデカトリエン酸、アイコサジエン酸、アイコサトリエン酸、アイコサテトラエン酸、リシノール酸、エレオステアリン酸、オレイン酸、アイコサベンタエン酸、エルシン酸、ドコサジエン酸、ドコサトリエン酸、ドコサテトラエン酸、ドコサベンタエン酸、テトラコセン酸、ヘキサコセン酸、ヘキサコジエン酸、オクタコセン酸、トラアコンセン酸などの不飽和カルボン酸あるいはこれら不飽和カルボン酸のエステル、酸アミド、無水物あるいはアリルアルコール；クロダルアルコール；メチルビニルカルビノール；アリルカルビノール；メチルプロペニルカルビノール；4-ベンテン-1-オール；10-ウンデカン-1-オール；プロパルギルアルコール；1, 4-ヘンタジエン-3-オール；1, 4-ヘキサジエン-3-オール；3, 5-ヘキサジエン-2-オール；2, 4-ヘキサジエン-1-オール；一般式

C_nH_{2n+2}OH, C_nH_{2n+2}O₂, C_nH_{2n+2}O₃

(ただし、nは正の整数)で示されるアルコール；3-ブテン-1, 2-ジオール；2, 5-ジメチル-3-ヘキセン-2, 5-ジオール；1, 5-ヘキサジエン-3, 4-ジオール；2, 6-オクタジエン-4, 5-ジオールなどの不飽和アルコールあるいはこのような不飽和アルコールのOH基が、NH₂基に置き変わった不飽和アミン、あるいはブタジエン、イソブレンなどの低亜合体（例えば平均分子量が600～1000程度のもの）や高分子量体（例えば平均分子量が1000以上）の無水マレイン酸、フェノール類を付加したもの、アミノ基、カルボン酸基、水酸基、エポキシ基などを導入したもの、さらにはイソシアヌ酸アリルなどが挙げられる。

【0014】また、エポキシ基を有するビニル化合物として、例えばグリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、ビニルグリシジルエーテル、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートのグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートのグリシジルエーテル、グリシジルイタコネートなどが挙げられ、これらのうちグリシジルメタクリレートが特に好ましい。これらの極性基と不飽和基とを併せもつ化合物と前記ポリフェニレンエーテルを反応させる方法としては、例えば（1）極性基と不飽和基とを併せもつ化合物とポリフェニレンエーテルとをロールミル、バンパリーミキサー、押出機などを用いて150℃～350℃の温度で溶融混練し、反応させる方法、（2）ベンゼン、トルエン、キシレンなどの溶媒中でポリフェニレンエーテルと、極性基と不飽和基と併せもつ化合物とを加熱反応させる方法などを挙げることができる。さらにこれら

特開平6-247292

8

反応を容易に進めるため、反応系にベンゾイルバーオキサイド、ジモーブチルバーオキサイド、ジクミルバーオキサイド、チープチルバーオキシベンゾエートなどの有機過酸化物や、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレニトリルなどのアゾ化合物で代表されるラジカル開始剤を存在させることは有効である。より有効な方法は、ラジカル開始剤の存在下に溶融混練する方法である。

【0015】この（C）成分の極性基を有するポリフェニレンエーテルは、前記の（A）成分50～98重量%と（B）成分50～2重量%との混合物100重量部に対して、0.1～5.0重量部、好ましくは0.1～1.0重量部の割合で配合することが必要である。この量が0.1重量部未満では得られる組成物の機械的強度の向上効果が十分に発揮されないし、5.0重量部を超えると成形時の結晶化速度が遅くなったり、成型不良や冷却時間の増大による生産性の低下をもたらす。なお、この（C）成分の極性基を有するポリフェニレンエーテルは、予め調製しておく必要はなく、樹脂組成物を調製する際に、前記

（A）成分、（B）成分、（C）成分となるポリフェニレンエーテル及び極性基と不飽和基とを併せもつ化合物並びに以下に示す（D）成分のカップリング剤で表面処理された充填材などを複合したのち、ロールミル、バンパリーミキサー、押出機などを用いて150～350℃程度の温度で溶融混練することによっても、製造することができる。該組成物においては、（D）成分としてカップリング剤で表面処理された充填材が用いられるが、この充填材の形状については特に制限はなく、微細状、粒状、粉状のいずれであってもよい。微細充填材としては、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、有機合成繊維、ウイスカー、セラミック繊維、金属繊維、天然植物繊維などが挙げられる。具体的な有機合成繊維としては、全芳香族ポリアミド繊維、ポリイミド繊維などの繊維、ウイスカーとしては、ホウ素、アルミナ、シリカ、炭化ケイ素などのウイスカー、セラミック繊維としては、セッコウ、チタン酸カリウム、硫酸マグネシウム、酸化マグネシウムなどの繊維、金属繊維としては、銅、アルミニウム、鉄などの繊維が挙げられるが、特にガラス繊維、炭素繊維が好ましい。ここで充填材の形状としてはクロス状、マット状、集束切断状、短纖維、フィラメント状のもの、ウイスカーがあるが、集束切断状の場合、長さが0.05mm～5.0mm、纖維径が5～20μmのものが好ましい。また、炭素繊維としてはポリアクリロニトリル（PAN）系のものが好ましい。

【0016】一方、粒状、粉状充填材としては、例えば、タルク、カーボンブラック、グラファイト、二酸化チタン、シリカ、マイカ、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、オキシカルボン酸、酸化スズ、アルミナ、カオリン、炭化ケイ素、金属性粉末、ガラスパ

(6)

特開平6-247292

9

ウダー、ガラスブレーク、ガラスピースなどが挙げられる。特にタルク、炭酸カルシウム、マイカが好ましい。タルクの好ましい平均粒径は0.3～2.0μm、さらに好ましくは0.6～1.0μmのものがよい。炭酸カルシウムの好ましい平均粒径は0.1～2.0μmである。また、マイカの好ましい平均粒径は4.0～25.0μm、さらに好ましくは5.0～15.0μmである。これらの各種の充填材の中でも、特にガラス充填材、例えばガラスパウダー、ガラスブレーク、ガラスピース、ガラスフィラメント、ガラスファイバー、ガラスロビング、ガラスマットなどが好ましい。

【0017】前記充填材の表面処理に用いられるカップリング剤は、充填材と前記(C)成分である極性基を有するポリフェニレンエーテルとの接着性を良好にするために用いられるものであり、いわゆるシラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤として、従来公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。このシラン系カップリング剤の具体例としては、トリエトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、ヤーメタクリロキシプロビルトリメトキシシラン、ヤーグリンドキシプロビルトリメトキシシラン、β-(1,1-エボキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノブロビルトリメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノブロビルメチルシメトキシシラン、ヤーアミノブロビルトリエトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノブロビルトリメトキシシラン、ヤーメルカブトブロビルトリメトキシシラン、ヤークロロブロビルトリメトキシシラン、ヤーアミノブロビルトリメトキシシラン、ヤーアミノブロビルトライエトキシシラン、N-メチル-γ-アミノブロビルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル-γ-アミノブロビルトリエトキシシラン、トリアミノブロビルトリメトキシシラン、3-ウレアドプロビルトリメトキシシラン、3-4、5ジヒドロイミダゾールプロビルトリエトキシシラン、ヘキサメチルシラン、N-O-(ビストリメチルシリル)アミド、N-N-ビス(トリメチルシリル)ウレアなどが挙げられる。これらの中でもヤーアミノブロビルトリエトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノブロビルトリメトキシシラン、ヤーグリンドキシプロビルトリメトキシシラン、β-(3,4-エボキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどのアミノシラン、エボキシシランが好ましい。特に前記のアミノシランを用いることが好ましい。

【0018】また、チタン系カップリング剤の具体例としては、インプロビルトリイソステアロイルチタネート、インプロビルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート、インプロビルトリス(シオクチルバイロホスフェート)チタネート、テトライソプロビルビス(シオクチルホスファイト)チタネート、テトラオクチルビス

10

10

(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトラ(1,1-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート、ビス(シオクチルバイロホスフェート)オキシアセテートチタネート、ビス(シオクチルバイロホスフェート)エチレンチタネート、イソプロビルトリオクタノイルチタネート、イソプロビルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロビルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロビルトリ(シオクチルホスフェート)チタネート、インプロビルトリケミルフェニルチタネート、インプロビルトリ(N-アミドエチル、アミノエチル)チタネート、シグミルフェニルオキシアセテートチタネート、ジソステアロイルエチレンチタネートなどが挙げられる。これらの中でも、インプロビルトリ(N-アミドエチル、アミノエチル)チタネートが好適である。

20

【0019】このようなカップリング剤を用いて前記充填材の表面処理を行うには、通常の方法で行うことができる。特に制限はない。例えば、前記カップリング剤の有機溶媒浴あるいは懸濁液をいわゆるサイシング剤として充填材に塗布するサイシング処理、あるいはヘンシユルミキサー、スーパーMキサー、レーディグミキサー、V型ブレンダーなどを用いての乾燥混合、スプレー法、インテグラルブレンド法、ドライコンセントレート法など、充填材の形状により適宜な方法にて行うことができるが、サイシング処理、乾式混合、スプレー法により行なうことが望ましい。また、前記のカップリング剤とともにガラス用フィルム形成性物質を併用することができる。このフィルム形成性物質には、特に制限はなく、例えばポリエスチル系、ウレタン系、エボキシ系、アクリル系、酢酸ビニル系、イソシアネート系などの重合体が挙げられる。

30

【0020】本発明においては、この(D)成分のカップリング剤で表面処理された充填材は、前記(A)成分5.0～9.8重量%と(B)成分5.0～2重量%との複合物1.00重量部に対して、1～3.50重量部、好ましくは1～2.00重量部の割合で配合することが必要である。この量が1重量部未満では充填材を添加した効果が十分に發揮されないし、3.50重量部を超えると分散性が悪くなってしまい、混練及び成形が困難になるといふ好ましくない事態を招く。また、本発明の第3の目的は、前記(A)成分5.0～9.8重量%と(B)成分5.0～2重量%との複合物に、(C)成分0.1～5.0重量部及び(D)成分1～3.50重量部を配合し、さらに、(E)成分として難燃剤及び(F)成分として難燃助剤を配合してなる、難燃性、耐衝撃性、耐熱性及び機械的強度が適度にバランスしたスチレン系樹脂組成物を提供することにある。

40

【0021】該組成物において、(E)成分として用いられる難燃剤としては種々のものが挙げられるが、特に50 ハロゲン系難燃剤及びリン系難燃剤が好ましい。ハログ

(7)

特開平6-247292

11

ン系難燃剤としては、例えばテトラブロモビスフェノールA、テトラブロモ無水フタル酸、ヘキサブロモベンゼン、トリブロモフェニルアリルエーテル、ペンタブロモトルエン、ペンタブロモフェノール、トリブロモフェニル-2、3-ジブロモブロビルエーテル、トリス(2、3-ジブロモブロビル)ホスファート、トリス(2-クロロ-3-ブロモブロビル)ホスファート、オクタブロモジフェニルエーテル、デカブロモジフェニルエーテル、オクタブロモビフェニル、ペンタクロロベンタシクロデカン、ヘキサブロモシクロドデカン、ヘキサクロロベンゼン、ペンタクロロトルエン、ヘキサブロモビフェニル、デカブロモビフェニル、テトラブロモブタン、デカブロモジフェニルエーテル、ヘキサブロモジフェニルエーテル、エチレン-ビス-(テトラブロモフタルイミド)、テトラクロロビスフェノールA、テトラブロモビスフェノールA、テトラクロロビスフェノールA又はテトラブロモビスフェノールAのオリゴマー、臭素化ポリカーボネートオリゴマーなどのハロゲン化ポリカーボネートオリゴマー、ハロゲン化エポキシ化合物、ポリクロロスチレン、ポリトリブロモスチレンなどの臭素化ポリスチレン、ポリ(ジブロモフェニレンオキシド)、ビス(トリブロモフェノキシ)エタンなどが挙げられる。

【0022】一方、リン系難燃剤としては、例えばリン酸アンモニウム、トリクロジルホスファート、トリエチルホスファート、酸性リン酸エステル、トリフェニルホスフェンオキシドなどが挙げられる。難燃剤としては、これらの中でも特にポリトリブロモスチレン、ポリ(ジブロモフェニレンオキシド)、デカブロモジフェニルエーテル、ビス(トリブロモフェノキシ)エタン、エチレン-ビス-(テトラブロモフタルイミド)、テトラブロモビスフェノールA、臭素化ポリカーボネートオリゴマ



(式中、 A^+ はn価のアニオン、xはりくx<0.5、好ましくは0.2≤x≤0.4を満たす数、mは0<m<1を満たす数である。)で表わされるハイドロタルサイト類を挙げることができる。前記一般式(III)中の A^+ で示されるn価のアニオンの好ましい例としては、 $C_6O_4^{2-}$ 、 HPO_4^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 OH^- などが挙げられる。

【0024】これらのハイドロタルサイトの中で、BET比表面積が $30 m^2/g$ 以下、好ましくは $20 m^2/g$ 以下、より好ましくは $15 m^2/g$ 以下のものが好適である。このようなハイドロタルサイト類は、結晶粒子がよく発達しており、かつ結晶歪が小さいため二次粒子径が小さく、熱可塑性樹脂に対する分散性が優れており、樹脂組成物の物理や成形性に悪影響を与えるおそれがない。さらに、ハロゲンをトラップする作用を樹脂組成物中で均等に発揮するのに役立ち、また他の添加剤との不都合な相互作用を示さないため、例えば酸化防止剤

*一が好ましい。該組成物においては、前記(E)成分の難燃剤は、前記(A)成分50~98重量%と(B)成分1~2重量%との混合物100重量部に対して、3~6重量部、好ましくはらべ40重量部の割合で配合することが必要である。この量が3重量部未満では得られる組成物は難燃性が十分ではないし、60重量部を超えるとその量の割りには難燃性の向上効果がみられない上、むしろ機械的物性や耐薬品性が損なわれる傾向があられる。一方、(F)成分として用いられる難燃助剤としては、例えば三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ナトリウム、金属アンチモン、三塩化アンチモン、五塩化アンチモン、三硫化アンチモン、五硫化アンチモンなどのアンチモン難燃助剤が挙げられる。また、これら以外にホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、酸化ジルコニアなどを挙げることができるが、これらの中で、特に三酸化アンチモンが好ましい。

【0023】前記(E)成分又は(F)成分のいずれか一方のみを用いても、難燃性付与効果は十分に発揮されない。該(F)成分の難燃助剤は、前記(A)成分50~98重量%と(B)成分50~2重量%との混合物100重量部に対して、1~1.5重量部、好ましくは2~10重量部の割合で配合することが必要である。この量が1重量部未満では難燃助剤を配合した効果が十分に発揮されないし、1.5重量部を超えるとその割りには難燃助剤を配合した効果の向上はみられず、むしろ機械的物性や耐薬品性、クリープ特性などの実用物性が損なわれる傾向があられる。本発明のスチレン系樹脂組成物には、前記必須成分以外に、本発明の目的が損なわれない範囲で、必要に応じ各種添加剤、例えば安定剤、酸化防止剤、光安定剤、滑剤、可塑剤、着色防止剤、成型剤、着色剤など、さらには他の熱可塑性樹脂を配合することができる。該安定剤としては、例えば一般式

$M_{B,x} A_1 \cdot (OH)_x A_{m-x} \cdots \text{H}_2O \cdots \text{(III)}$

と反応して樹脂の黄変を招くトラブルも生じない。好ましい粒子径としては、0.1~1 μm、好ましい平均二次粒子径としては5 μm以下、例えば0.1~5 μm、より好ましくは1 μm以下を挙げができる。さらに、該ハイドロタルサイトとしては、X線回折法による $<0.3>$ 方向の結晶粒子径が600 Å以上、好ましくは1000 Å以上のものが好適である。通常入手できるハイドロタルサイト類はBET比表面積がら0 m²/g以上で、平均二次粒子径が10 μm以上、 $<0.03>$ 方向の結晶粒子径が300 Å以下である。このようなBET比表面積が $30 m^2/g$ を超えて過大なハイドロタルサイト類はあまり有効でなく、BET比表面積が $30 m^2/g$ 以下のハイドロタルサイト類が安定剤として有効であり、さらにこのBET比表面積が $30 m^2/g$ 以下で、かつ二次粒子径及び $<0.03>$ 方向結晶粒子径が前記条件を満たすハイドロタルサイト類が極めて有効である。

【0025】このようなハイドロタルサイト類は、表面

(8)

13

処理によって樹脂との相溶性、分散性、着色性をさらに向上させることができる。この表面処理に利用される表面処理剤としては、例えばアニオン性界面活性剤、シリコン系カップリング剤、チタネット系カップリング剤、高級脂肪酸エステル類を挙げることができる。これらの表面処理剤は、通常ハイドロタルサイト類100重量部に対して、0.1～1.0重量部の割合で用いられる。また、安定剤として、前記ハイドロタルサイト類以外に、

(a) ホウ酸、無水ホウ酸及び周周期律表第II族又は第IV族の金属の塩からなるホウ酸金属塩、(b) ゼオライト及び周周期律表第II族又は第IV族の金属を含むゼオライトを挙げることができる。前記ホウ酸や無水ホウ酸については特に制限はなく、例えばオルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸、二酸化二ホウ素、三酸化二ホウ素、三酸化

$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{SiO}_2$

(式中、kは0～6の数である。)で示されるA型ゼオライトが好ましく挙げられ、このものは天然品であってもよいし、合成品であってもよい。また、このA型ゼオライトは、例えばステアリン酸やオレイン酸のアルカリ金属塩などの高級脂肪酸アルカリ金属塩や、ドデシルベンゼンスルホン酸アルカリ金属塩などの有機スルホン酸アルカリ金属塩などで表面処理されたものを用いてもよい。

[0027] さらに、周周期律表第II族又は第IV族の金属を含むゼオライトは、前記A型ゼオライト中のNaを周周期律表第II族又は第IV族の金属で置換したゼオライト

(以下、金属置換ゼオライトと称す)であって、該金属については特に制限はないが、効果、毒性及び入手の容易さなどの面から、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、ストロンチウム、バリウム、シリコニウム、スズなどが好ましく、特にカルシウム、亜鉛及びバリウムが好適である。該金属置換ゼオライトは、例えばアルカリ金属を含むゼオライトのアルカリ金属の一部又は全部を前記の金属で置換することにより得られる。金属置換率は高率である方が好ましいが、通常工業的に容易に得られるものとしては、置換率が10～70%程度のものである。この金属置換ゼオライトの具体例としては、マグネシウム置換ゼオライト、カルシウム置換ゼオライト、亜鉛置換ゼオライト、ストロンチウム置換ゼオライト、バリウム置換ゼオライト、シリコニウム置換ゼオライト、スズ置換ゼオライトなどが挙げられ、また、該金属を含有する天然ゼオライトも使用することができる。これらのゼオライトは単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0028] 本発明で用いるゼオライトの製造方法については特に制限はなく、公知の方法(例えば、特開昭57-28145号公報)を用いることができる。前記酸化防止剤としては、例えば2,6-ジ-1-ブチル-4-メチルフェノール；ステアリル-β-(3,5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオノ-

特開平5-247292

14

*化四ホウ素、五酸化四ホウ素など、いずれも用いることができる。これらは単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0026] また、周周期律表第II族又は第IV族の金属の塩からなるホウ酸金属塩の金属については特に制限はないが、効率、毒性及び入手のしやすさなどの面からマグネシウム、カルシウム、亜鉛、ストロンチウム、バリウム、シリコニウム、スズなどが好ましく、特にカルシウム、亜鉛及びバリウムが好適である。該ホウ酸金属塩としては、例えばホウ酸マグネシウム、ホウ酸カルシウム、ホウ酸亜鉛、ホウ酸ストロンチウム、ホウ酸バリウム、ホウ酸シリコニウム、ホウ酸スズなどが挙げられ、これらは単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。一方ゼオライトとしては、一般式

- $\text{K}_x\text{H}_y\text{O}_{z-x}$ (IV)
ト：トリエチレンクリコールーピース-3-(3-1-ブチル-4-ヒドロキシ-1-メチルフェニル)プロピオネートなどのヒンダードフェノール系やトリス(2,4-メチル-1-ブチル-2-フェニル)ホスファイト；4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-1-ブチルフェニル-ジ-トリデシル)ホスファイトなどのリン系のものなどが挙げられる。光安定剤としてはヒンダードアミン系化合物やベンゾトリアゾール系化合物が好ましく用いられる。該ヒンダードアミン系化合物としては、ヘテロサイクリックヒンダードアミン化合物が好ましい。このヘテロサイクリックヒンダードアミン化合物とは、ヒンダードアミン塩素原子及び場合により他の異原子、好ましくは塩素又は酸素原子を含む6員複素環からなるものであって、このようなものとしては、例えばジ- $(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)$ セバケート；4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルビペリジン；コハク酸とN-(2-ヒドロキシエチル)-2,2,6,6-テトラメチル-4-ヒドロキシビペリジンとの化合物、1,2,3,4-テトラ- $(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)$ ブタンテトラカルボキシレート；1,4-ジ- $(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)$ -2,3-ブタンジオン；トリス-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)トリメリテート；1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジルステアレート；1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジルセバケート；トリス-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)ニトリルアセテート；4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルビペリジン；4-ヒドロキシ-1,2,2,6,6-ペンタメチルビペリジンなどが挙げられる。これらの中でジ- $(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)$ セバケート及びコハク酸とN-(2-ヒドロキシエチル)-2,2,6,6-テトラメチル-4-ヒドロキビ

(9)

特開平6-247292

15

ペリシンとの結合物が好ましい。

【0029】また、ベンゾトリアゾール系化合物としては、例えば(2'-(ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール；2-(2'-(ヒドロキシ-5'-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール；2-(2'-(ヒドロキシ-5'-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール；2-(2'-(ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール；2-(2'-(ヒドロキシ-3',5'-シテ-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール；2-(2'-(ヒドロキシ-3',5'-ジイソアミルフェニル)ベンゾトリアゾール；2-(2'-(ヒドロキシ-3',5'-ジメチルフェニル)ベンゾトリアゾール；2-(2'-(ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール；2-(2'-(ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール；2-(2'-(ヒドロキシ-3',5'-ジメチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール；2-(2'-(ヒドロキシ-3',5'-ジクロロフェニル)ベンゾトリアゾールなどが挙げられるが、これらの中で特に2-(2'-(ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾールが好ましい。

【0030】また、滑剤としては、例えばステアリン酸、ベヘニン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、エチレンビスステアロアミドなどが挙げられ、可塑剤としては有機ポリシリコサンやミネラルオイルなどが挙げられる。さらに、他の熱可塑性樹脂としては、例えば極性基を有しないポリフェニルエーテルやポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリベンテンなどのポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポエチレンナフタレートなどのポリエステル、ポリフェニルスルフィドなどのポリチオエーテル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリメタクリル酸メチル、エチレニアクリル酸共重合体、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-塩素化ポリエレン-スチレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、塩化ビニル樹脂、塩素化ポリエチレン、フッ素化ポリエチレン、ポリアセタール、熱可塑性ポリウレタンエラストマー、1,2-ポリブタジエン、ステレン-無水マレイン酸などを挙げることができる。本発明のスチレン系樹脂組成物は、前記の各必須成分及び所望により用いられる添加成分を所定の割合で配合し、例えばパンバリーミキサー、单軸スクリュー押出機、二軸スクリュー押出機、コニーダ、多軸スクリュー押出機などにより、適当な温度、例えば270～320℃の範囲の温度で十分に混練

16

することにより、調製することができる。

【0031】

【実施例】次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。なお、各特性は次のようにして求めた。

(1) 離型性

◎：特に優れている

○：良好

×：やや劣る

××：成形不可

(2) アイゾット衝撃強度(ノック付又はノック無) JIS K-7110に準拠して求めた。

(3) 曲げ弾性率

JIS K-7203に準拠して求めた。

(4) 热変形温度(D.T.(高又は低))

JIS K-7207に準拠して求めた。

(5) ピカット軟化点

JIS K-7206に準拠して求めた。

(6) 長期耐熱性

(イ) 150℃×500hr、引張強度保持率

(ロ) 180℃×500hr、外観変化

(ハ) 燃焼性UL94(1/32インチ)

【0032】参考例1

アルゴン置換した内容積500ミリリットルのガラス製容器に、硫酸銅水溶液(CuSO₄・5H₂O)17.8g(7.1ミリモル)、トルエン200ミリリットル及びトリメチルアルミニウム24ミリリットル(260ミリモル)を入れ、40℃で8時間反応させた。その後、固体部分を除去して得られた溶液から、さらに、トルエンを室温下で減圧留去して接触生成物6.7gを得た。このものの凝固点降下法によって測定した分子量は610であった。

【0033】製造例1

内容積2リットルの反応容器に、精製スチレン1リットル、参考例1で得られた接触生成物をアルミニウム原子として7.5ミリモル、トリイソブチルアルミニウムを7.5ミリモル及びベンタメチルシクロベンタジエニルチタントリメトキシド0.038ミリモルを用いて90℃で5時間重合反応を行った。反応終了後、生成物を水酸化ナトリウムのメタノール溶液で触媒成分を分解のち、メタノールで繰返し洗浄後、乾燥して重合体46.6gを得た。この重合体の重合平均分子量を、1,2,4-トリクロロベンゼンを溶媒として、130℃でゲルバーミーションクロマトグラフィーにて測定したところ290,000であり、また重合平均分子量/数平均分子量は2.72であった。また、融点及び¹³C-NMR測定により、この重合体はシンジオタクチック構造のポリスチレン(SPS)であることを確認した。

【0034】製造例2

50 ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテ

(10)

特開平6-247292

17

ル（PPE）（アルドリッヂ社製、カタログNo.18178-1）10.0重畳部に対し、無水マレイン酸（和光純薬（株）製、Sグレード）3重畳部、過酸化物としてターブチルヒドロパーオキサイド（日本油脂（株）製、商品名バーブチルH）0.2重畳部をヘンシェルミキサーにて混合後、300～320°Cの温度下で二軸押出機により加熱熔融下、複線し、無水マレイン酸変性PPEを得た。得られた変性PPEをトルエンに溶解後、メタノール中へ滴下再沈すことにより精製した。精製変性PPEをプレス成形後、赤外線（IR）測定することによりカルボニル基に基づくピークを観測し、無水マレイン酸変性されていることを確認した。

【0035】製造例3

25°Cのクロロホルム中の固有粘度が0.45であるステレングラフトポリフェニレンエーテル（PPE）（三菱瓦斯化学株式会社製、商品名：ユーピースHDX100）10.0重畳部に対し、無水マレイン酸（和光純薬（株）製、Sグレード）0.5重畳部、過酸化物としてクメンヒドロパーオキサイド（日本油脂（株）製、商品名：バーブミルH）0.4重畳部をヘンシェルミキサーにて混合後、300°Cの温度下で二軸押出機により加熱熔

10

18

融下混練し、無水マレイン酸変性PPEを得た。得られた変性PPEは製造例2と同様にして無水マレイン酸変性されていることを確認した。

【0036】実施例1、2及び比較例1

製造例1で得られたシンジオタクチック構造を有するポリステレン（SP分）8.0重畳部、各種のゴム状重合体2.0重畳部、酸化防止剤である（2、6-ジ-1-ブチル-4-メチルフェニル）ベンタエリスリトールジホスファイト（商品名：MARK PEP-36、アデカ・アーガス社製）0.1重畳部及びテトラキス【メチレン-（3、5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシハイドロシンナメート】メタン（商品名：MARK AD60、アデカ・アーガス社製）0.1重畳部をヘンシェルミキサーでドライブレンドしたのち、シリンダー温度300°Cの二軸押出機にて溶融混練を行い、ペレット化した。得られたペレットを射出成形して試験片を作成し、アイゾット衝撃強度、曲げ弾性率、ピカット軟化点を求めるとともに、離型性を求めた。その結果を第1表に示す。

【0037】

【表1】

20

特開平5-247292

20

(11)

19

第1表

配合割合	(A) 製造例1 SPS(重畳部)		実施例1		実施例2		比較例3	
	(B) 乱状重合体 (S E B S)	種類	G1651	H1271	G1652			
	分子量(η_{sp}) $\times 10^4$ /単位重量	43500	43500	43500	13500			
	量(重量部)	20	20	20	20			
物理性		◎	◎	×	×			
引張強度 (kg/cm ²) [†]		8	8	6	6			
曲げ弾性率 (kg/cm ²) [†]		30,000	30,000	25,000	25,000			
ビカット軟化点(℃)		240	240	240	240			

【0038】(注) G1651, G1652: シェル化学(株)製、クレイトン

H1271: 組化成(株)製、タフテック

実施例3~11及び比較例2~4

製造例1で得られたシンシオタクチック構造を有するポリスチレン(SPS)、第2表に示す種類のゴム状重合体、製造例2又は3で得られた無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル(MA-PPE)及び第2表に示す種類の充填材を、第2表に示す割合で用い、さらに酸化防止剤である(2, 6-ジ-1-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト(商品名: MARK PBP-36, アデカ・アガス社製)

0.1重畳部及びテトラキス[メチレン-(3, 5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシハイドロシンナメート)]メタン(商品名: MARK AD60, アデカ・アガス社製)G.1重畳部を用いて、これらをヘンシェルミキサーにてドライブレンドしたのち、シリンドー温度300°Cの二軸押出機にて溶融混練を行い、ペレット化した。得られたペレットを射出成形して試験片を作成し、アイゾット衝撃強度、曲げ弾性率、熱変形温度、長期耐候性を求めるとともに、難燃性を求めた。その結果を第2表に示す。

【0039】

【表2】

(12)

特開平5-247292

21

22

第2表-1

	配合割合			
	(A) 製造例1 S P S (重量部)	(B) 2A状重合体(SEBS)		
		種類	分子量(Mw)×	量*1
実施例3	8.0	G 1651	4 3 5 0 0	2.0
比較例2	8.0	G 1652	1 3 5 0 0	2.0
実施例4	9.5	G 1651	4 3 5 0 0	5
実施例5	9.0	G 1651	4 3 5 0 0	1.0
実施例6	8.0	G 1651	4 3 5 0 0	2.0
実施例7	8.0	H 1271	4 3 5 0 0	2.0
実施例8	8.0	G 1651	4 3 5 0 0	2.0
実施例9	8.0	G 1651	4 3 5 0 0	2.0
比較例3	1.0 0	-	-	-
実施例10	8.0	G 1651	4 3 5 0 0	2.0
実施例11	8.0	G 1651	4 3 5 0 0	2.0
比較例4	8.0	G 1652	1 3 5 0 0	2.0

*1 重量部を示す。

【0040】

【表3】

(13)

特開平5-247292

23

24

第2表-2

	配合割合			
	(C) MA-PPE		(D) 充填材	
	種類 (製造例No.)	量* [†]	種類	量* [‡]
実施例3	2	1	GF	10
比較例2	2	1	GF	10
実施例4	3	3	GF	30
実施例5	3	3	GF	30
実施例6	2	2	GF	30
実施例7	3	3	GF	30
実施例8	3	3	GF	15
実施例9	2	2	GF	5
比較例3	2	2	GF	30
実施例10	3	2.5	タイプレックス	100
実施例11	3	2.5	テクスEN101	100
比較例4	3	2.5	テクスEN101	100

【0041】(注) GF:日本ガラス硝子(株)製、EC
S03T-051/P(ガラス繊維)、アミノシランで
表面処理

タイプレックス:川鉄紡業(株)製、チタン酸カリウ
ムカ、アミノ基含有化合物で表面処理

テクスEN101:大塚化学(株)製、チタン酸カリウ
ムカ、アミノシランで表面処理

【0042】

【表4】

(14)

特開平5-247292

25

26

第2表-3

	離型性	一般物性			長期耐熱性 (150°C × 500hr) 引張強度保持率 (%)
		アリゴット衝撃強度 (ノック付) (kgcm/cm)	曲げ弾性率 (kg/cm²)	H D T (18.6kg/cm²) (°C)	
実施例 3	○	11.5	48,000	116	98
比較例 2	××	成形品採取できず			
実施例 4	○	10.0	101,000	243	77
実施例 5	○	11.5	86,000	238	83
実施例 6	○	14.0	92,000	224	97
実施例 7	○	11.5	48,000	116	98
実施例 8	○	13.0	52,000	143	98
実施例 9	○	10.5	40,000	102	98
比較例 3	×	9.0	100,000	248	57

【0043】

* * 【表5】

第2表-4

	離型性	一般物性		
		アリゴット衝撃強度 (ノック無) (kgcm/cm)	曲げ弾性率 (kg/cm²)	
実施例 10	○	30.0	103,000	
実施例 11	○	30.0	100,000	
比較例 4	××	成形品を採取できず		

第2表-5

	一般物性	長期耐熱性 (180°C × 500hr)	
		H D T (4.5kg/cm²) (°C)	色調変化
実施例 10	203	小	無
実施例 11	211	中	無
比較例 4	成形品を採取できず		

【0044】実施例12～16及び比較例5、6

製造例1で得られたシンジオタクチック構造を有するボルト

体、製造例2又は3で得られた無水マレイン酸変性ポリ

フェニレンエーテル(MA-PPE)、ガラス繊維[日本

リスチレン(SPS)、第3表に示す種類のゴム状重合

50

本電気硝子(株)製、ECS-03T-051/P、ア

(15)

特開平5-247292

27

ミノシランで表面処理】、難燃剤のバイロチェック68PB【日産フレコ有機化学(株)製】及び難燃助剤のATOX-S【日本精鉛(株)製、三酸化アンチモン】を第3表に示す割合で用い、さらに酸化防止剤である(2-(6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト(商品名:MARK PEP-36、アデカ・アーガス社製)0.1重量部及びテトラキス【メチレン-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシハイドロシンナメート】メタン(商品名:MARK AD60、アデカ・アーガス社製)0.1*10

28

*重量部を用いて、これをヘンシェルミキサーにてドライブレンドしたのち、シリンダー温度340°Cの二軸押出機にて溶融混練を行い、ペレット化した。得られたペレットを射出成形して試験片を作成し、アイゾット衝撃強度、曲げ強度率、熱変形温度、燃焼性、長期熱安定性を求めるとともに、難燃性を求めた。その結果を第3表に示す。

【0045】

【表6】

第3表-1

	配合割合			
	(A) 製造例1 S P S (重量部)	(B) ゴム状重合体(SEBS)		
		種類	分子量(Mn) × ステン単位含量	量*1
実施例12	9.0	G1651	43500	1.0
実施例13	9.0	G1651	43500	1.0
実施例14	8.5	G1651	43500	1.5
実施例15	8.0	G1651	43500	2.0
実施例16	7.5	G1651	43500	2.5
比較例 5	9.0	G1652	13500	1.0
比較例 6	1.00	-	-	-

【0046】

※※【表7】

第3表-2

	配合割合				
	(C)MA-PPE		(D)GP	(E)バイロチック 68PB *1	(F)三酸化 アンチモン *1
	種類*1	量*1	量*1	68PB *1	アンチモン *1
実施例12	3	3	3.0	2.9	4
実施例13	3	3	3.0	2.5	4
実施例14	3	3	3.0	3.2	4
実施例15	2	3	3.0	2.8	4
実施例16	3	3	3.0	3.0	4
比較例 5	3	3	3.0	2.5	4
比較例 6	2	3	3.0	2.5	2